

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

03 CO #4

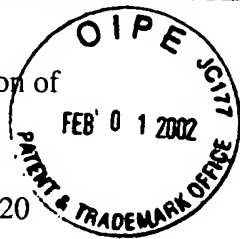
In re Patent Application of

SAITO et al

Serial No. 10/023,220

Filed: December 20, 2001

For: METHACRYLATE-BASED POLYMER AND PROCESS FOR  
PRODUCING THE SAME



Atty. Ref.: 1417-375

Group:

Examiner:

\* \* \* \* \*

February 1, 2002

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Sir:

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
2000-391307	Japan	22/12/2000
2001-15231	Japan	24/01/2001
2001-15232	Japan	24/01/2001

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By:

Arthur R. Crawford

Reg. No. 25,327

ARC:lsp  
1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-391307

出 願 人

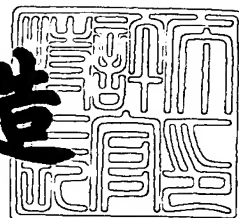
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3099340

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06364

【提出日】 平成12年12月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 4/40

【発明の名称】 リビングラジカル重合方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内

【氏名】 ▲齊▼藤 貴宏

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内

【氏名】 西澤 理

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市羽戸山三丁目1番地の251

【氏名】 福田 猛

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004854

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リビングラジカル重合方

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合溶媒として、水、エーテル類、アミド類、ニトリル類、カルボニル化合物、アルコール類の群から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒を使用し、開始剤として有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を使用し、周期表7族～11族から選ばれる少なくとも1種の遷移金属(M)が中心金属である金属錯体から成るレドックス触媒の存在下、重合モノマーに少なくともメタクリレートモノマーの1種以上を含む原子移動型ラジカル重合方法であって、レドックス触媒系の低原子価金属(M)<sup>n</sup>と高原子価金属(M)<sup>n+1</sup>とを90/10～0.1/99.9のモル比で含むことを特徴とするリビングラジカル重合方法。

【請求項2】 重合溶媒が、水、エーテル類、アミド類、アルコール類の群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の重合方法。

【請求項3】 低原子価金属(M)<sup>n</sup>が、Cu<sup>1+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>の群から選ばれる1種である請求項1又は2に記載の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリビングラジカル重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来リビングラジカル重合方法には次の3つの方法が研究されている。

【0003】

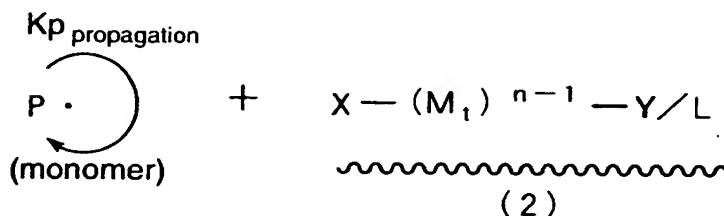
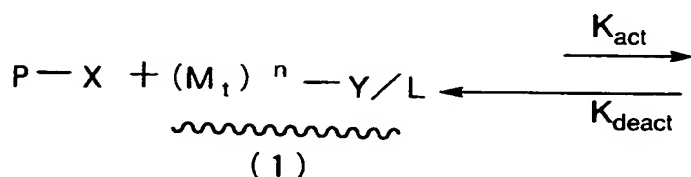
- (1) 成長ラジカルが補足ラジカルと可逆的に反応し、共有化学種を形成する。
- (2) 成長ラジカルが共有化学種と可逆的に反応し、ラジカルを生成する。
- (3) 成長ラジカルが連鎖移動剤と可逆的に退化的転移反応を起こし、同じ型のラジカルを再生する。

【0004】

このうち第(2)の方法に分類される原子移動型ラジカル重合法は、次の様な図式で表される。

【0005】

【化1】



【0006】

上記において、Pはポリマー又は開始剤、(M)は遷移金属、Xはハロゲン、YおよびLは(M)に配位可能な配位子、nおよびn+1は遷移金属の原子価であり、低原子価錯体(1)と高原子価錯体(2)とはレドックス共役系を構成する。

【0007】

最初に、低原子価錯体(1)が有機ハロゲン化物P-Xからハロゲン原子Xをラジカル的に引き抜いて、高原子価錯体(2)及び炭素中心ラジカルP・を形成する(この反応の速度は $K_{\text{act}}$ で表される)。このラジカルP・は、図示の様にモノマーと反応して同種の間体ラジカル種P・を形成する(この反応の速度は $K_{\text{propagation}}$ で表される)。高原子価錯体(2)とラジカルP・との間の反応は、生成物P-Xを生ずると同時に、低原子価錯体(1)を再生する(この反応の速度は $K_{\text{deact}}$ で表される)。そして、低原子価錯体(1)はP-Xと更に反応して新たな反応を進行させる。本反応においては、成長ラジカル種P・の濃度を低く抑制することが重合を制御することにおいて最も重要である。

【0008】

上記の原子移動型ラジカル重合法の具体例としては、次の様な報告がある。

【0009】

(1)  $\text{CuCl}$  / ビピリジル錯体の存在下、 $\alpha$ -クロロエチルベンゼンを開始剤としたスチレンの重合 (J. Wang and K. Matyjaszewski, J. Am. Chem. Soc., 117, 5614 (1995))

【0010】

(2)  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、有機アルミ化合物の存在下での  $\text{CCl}_4$  を開始剤とするメタクリル酸メチルの重合 (M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Macromolecules, 28, 1821 (1995))

【0011】

その後、配位子、金属種、開始剤などの設計が行われ、原子移動型ラジカル重合法は、アクリレートモノマーを含めて多種のモノマー種への展開が計られてきた。

【0012】

しかしながら、前記の図式で示した平衡状態が成立し得ない場合がある。これは、特にメタクリレートの場合においてしばしば観測され、エステル基の置換基の何らかの電子的、立体的要因によって、成長ラジカル濃度が著しく大きくなるためと考えられる。

【0013】

米国特許 5807937 号公報には、高原子価錯体 (2) (例えば  $\text{CuCl}_2$ ) を低原子価錯体 (1) (例えば  $\text{CuCl}$ ) に対し、好ましくは 0.2 ~ 10 モル% 加えることによりラジカル濃度を低く抑えることが可能である旨が記載されている。しかしながら、前記の図式で示した平衡状態を保つためには不十分な場合があり、それ以上の高原子価錯体 (2) を加えても溶解性が悪く、上記平衡に参与する高原子価錯体 (2) の濃度が低すぎて重合そのものが非常に遅くなってしまうという問題点がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、メタクリレートモノマーにも適用できるリビングラジカル重合方法を提供することにある。

## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の要旨は、重合溶媒として、水、エーテル類、アミド類、ニトリル類、カルボニル化合物、アルコール類の群から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒を使用し、開始剤として有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を使用し、周期表7族～11族から選ばれる少なくとも1種の遷移金属(M)が中心金属である金属錯体から成るレドックス触媒の存在下、重合モノマーに少なくともメタクリレートモノマーの1種以上を含む原子移動型ラジカル重合方法であって、レドックス触媒系の低原子価金属(M)<sup>n</sup>と高原子価金属(M)<sup>n+1</sup>とを90/10～0.1/99.9のモル比で含むことを特徴とするリビングラジカル重合方法に存する。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のリビングラジカル重合方法は、原子移動型ラジカル重合であり、概念的には前述の図式で表される。

## 【0017】

本発明においては、重合溶媒として、水、エーテル類、アミド類、ニトリル類、カルボニル化合物、アルコール類の群から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒を使用する。エーテル類としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等が挙げられ、アミド類としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられ、ニトリル類としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、カルボニル化合物としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソアミルアルコール等が挙げられる。これらの中では、水、エーテル類、アミド類、アルコー



ル類の群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0018】

本発明においては、上記の重合溶媒とそれ以外の溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等の溶媒とを混合して使用してもよい。ただし、この場合は、上記の重合溶媒の量を開始剤のモル量以上にする必要がある。

【0019】

重合溶媒の使用量は、特に限定されないが、モノマー仕込み量100重量部に對し、通常1～2000重量部、好ましくは10～1000重量部である。

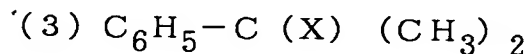
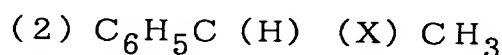
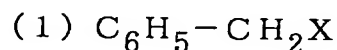
【0020】

本発明においては、開始剤として、以下の表1及び表2に一般式で表された様な有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を使用する。

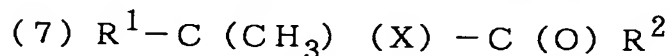
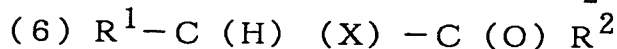
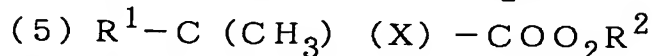
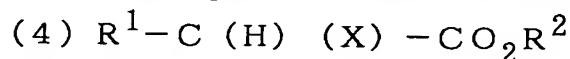
【0021】

【表1】

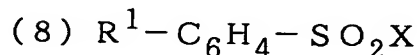
<開始点が1つの開始剤>



(但し、 $C_6H_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素またはヨウ素である)



(但し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なってもよい。Xは、塩素、臭素またはヨウ素である)



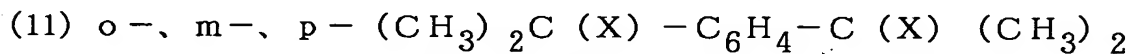
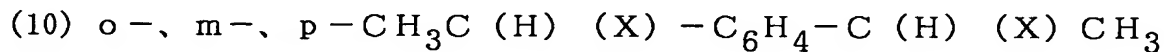
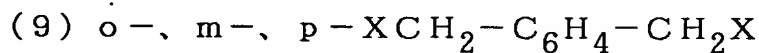
(但し、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^1$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル

基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているいてもよい。Xは塩素、臭素またはヨウ素である）等が挙げられる。

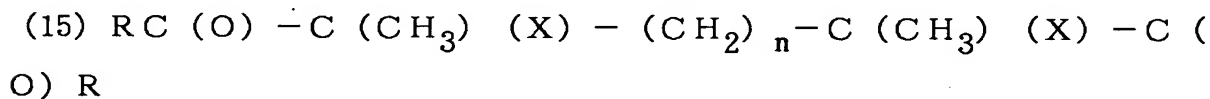
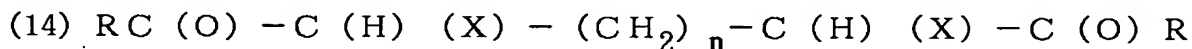
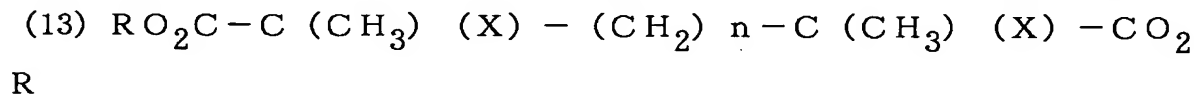
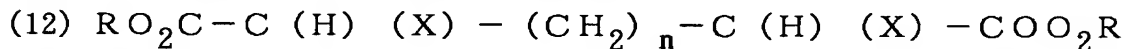
【0022】

【表2】

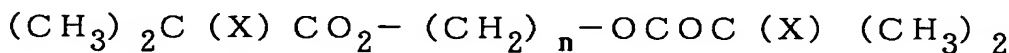
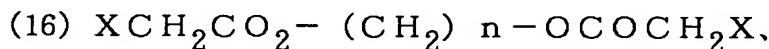
<開始点が2つ以上の開始剤>



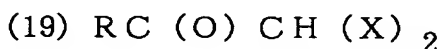
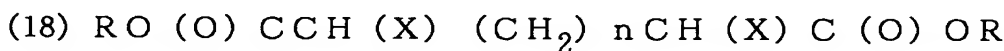
(但し、 $C_6H_4$ はフェニレン基、Xは塩素、臭素またはヨウ素である)



(但し、Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているいてもよい。Xは、塩素、臭素またはヨウ素、nは0～20の整数である)



(但し、Xは、塩素、臭素またはヨウ素、nは1～20の整数である)



(但し、Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Xは、塩素、臭素またはヨウ素、nは1～20の整数である)

## 【0023】

本発明において、好ましい開始剤は、1-フェニルエチルクロライド、1-フェニルエチルブロマイド、2-クロロプロピオニトリル、2-クロロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、2-クロロイソブチル酸、2-ブロモイソブチル酸およびそのアルキルエステル、p-ハロメチルスチレンであり、更に好ましい開始剤は、1-フェニルエチルクロライド、1-フェニルエチルブロマイド、メチル-2-クロロプロピオネート、エチル-2-クロロプロピオネート、メチル-2-ブロモプロピオネート、エチル-2-ブロモプロピオネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロキシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジブロモキシレン、2, 5-ジブロモアジピン酸エステル、2, 6-ジブロモ-1, 7-ヘプタン二酸エステルである。

## 【0024】

本発明においては、周期表7族～11族から選ばれる少なくとも1種の遷移金属(M)が中心金属である金属錯体から成るレドックス触媒を使用する。レドックス触媒(レドックス共役錯体)においては、前述の図式に示す様に低原子価錯体(1)と高原子価錯体(2)とが可逆的に変化する。

## 【0025】

具体的に使用される低原子価金属(M)<sup>n</sup>としては、Cu<sup>1+</sup>、Ni<sup>0</sup>、Ni<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pd<sup>0</sup>、Pd<sup>+</sup>、Pt<sup>0</sup>、Pt<sup>+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Rh<sup>+</sup>、Rh<sup>2+</sup>、Rh<sup>3+</sup>、Co<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ir<sup>0</sup>、Ir<sup>+</sup>、Ir<sup>2+</sup>、Ir<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Ru<sup>3+</sup>、Ru<sup>4+</sup>、Ru<sup>5+</sup>、Os<sup>2+</sup>、Os<sup>3+</sup>、Re<sup>2+</sup>、Re<sup>3+</sup>、Re<sup>4+</sup>、Re<sup>6+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>の群から選ばれる金属であり、中でも、Cu<sup>1+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>が好ましい。1価の銅化合物の具体例としては、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅などが挙げられる。

## 【0026】

低原子価金属(M)<sup>n</sup>の使用量は、特に限定されないが、反応系中の濃度として、通常 $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モル/l、好ましくは $10^{-3}$ ～ $10^{-1}$ モル/lである。そして、開始剤に対し、通常0.01～100(モル比)、好ましくは0.1～50(モル比)である。

## 【0027】

上記の金属錯体には有機配位子が使用される。有機配位子は、重合溶媒への可溶化およびレドックス共役錯体の可逆的な変化を可能にするため使用される。金属への配位原子としては、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子などが挙げられるが、好ましくは窒素原子またはリン原子である。有機配位子の具体例としては、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が挙げられる。

## 【0028】

前記の遷移金属(M)と有機配位子とは、別々に添加して重合系中で金属錯体を生成させてもよいし、予め金属錯体を合成して重合系中へ添加してもよい。特に、銅の場合は前者の方法が好ましく、ルテニウム、鉄、ニッケルの場合は後者の方法が好ましい。

## 【0029】

予め合成されるルテニウム、鉄、ニッケル錯体の具体例としては、トリストリフェニルホスフィノ二塩化ルテニウム( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )、ビストリフェニルホスフィノ二塩化鉄( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、ビストリフェニルホスフィノ二塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、ビストリブチルホスフィノ二臭化ニッケル( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ )等が挙げられる。

## 【0030】

本発明におけるレドックス触媒は、上記の錯体(低原子価錯体)に高原子価錯体を添加することにより形成される。この際、本発明においては、レドックス触媒系の低原子価金属(M)<sup>n</sup>と高原子価金属(M)<sup>n+1</sup>とを90/10~0.1/99.9のモル比で含むことが重要である。

## 【0031】

すなわち、本発明は、前述の重合溶媒を使用することを前提とし、低原子価金属(M)<sup>n</sup>と高原子価金属(M)<sup>n+1</sup>との上記の比率の規定によって特徴づけられる。これにより、レドックス平衡を保ち、重合速度を大きく低下させずに、メタクリレートモノマーを含む如何なるモノマー系においても重合の制御が可能とな

る。そして、本発明において、重合がリビング的に進行するために重合を制御することが出来、しかも、分子量分布の狭い重合体を得られる。低原子価金属 ( $M$ )<sup>n</sup>の量が上記範囲より増えると重合の制御が困難となり、上記範囲より少なくなると十分な速度で重合が進行しない。低原子価金属 ( $M$ )<sup>n</sup>と高原子価金属 ( $M$ )<sup>n+1</sup>との好ましいモル比は60/40~1/99である。

## 【0032】

本発明においては、少なくともメタクリレートモノマーの1種以上を含むモノマーを使用する。メタクリレートモノマーと共重合されるモノマー群としては、通常のラジカル重合可能なモノマーであれば制限なく利用できる。

## 【0033】

上記の共重合モノマーとしては、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー又はスチレン誘導体が好適に使用される。これらの共重合モノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールア(メタ)クリルアミド、N-ビニルピロリドン、スチレン、o-, m-, p-メトキシスチレン、o-, m-, p-t-ブトキシスチレン、o-, m-, p-クロロメチルスチレン等が挙げられる。これらは、2種類以上のモノマーでランダム共重合またはブロック共重合されてもよい。更に、重合の途中でモノマーを徐々に添加し

て共重合してもよい。

【0034】

本発明のリビングラジカル重合方法は、通常 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。重合後、本発明においては、周知の方法に従って、残存モノマー及び／又は溶媒の留去、適当な溶媒中での再沈殿、沈殿したポリマーの濾過または遠心分離、ポリマーの洗浄および乾燥を行うことが出来る。遷移金属化合物は、重合溶液から、アルミナ、シリカ又はクレーのカラム若しくはパッドに通すことにより除去することが出来る。その他、重合溶液に金属吸着剤を分散させて処理する方法も採用し得る。必要ならば金属成分は重合体中に残っていてもよい。得られた重合体は、周知の手法に従って、サイズ排除クロマトグラフィ、NMRスペクトル等により分析することが出来る。

【0035】

再沈殿に使用する溶媒としては、水；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の $\text{C}5\sim\text{C}8$ アルカン； $\text{C}5\sim\text{C}8$ シクロアルカン；メタノール、エタノール、イソプロパノール等の $\text{C}1\sim\text{C}6$ アルコール等が挙げられる。これらの中では、水、ヘキサン、メタノール又はこれらの混合物が好適である。

【0036】

本発明で得られる重合体の数平均分子量は、通常 $250\sim 500000$ 、好ましくは $500\sim 250000$ であり、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は、通常 $1.8$ 以下、好ましくは $1.5$ 以下である。

【0037】

本発明においては、リビング重合であることから、重合を自由自在に開始し且つ終了させることが出来る。更に、重合体は、更なる重合を開始するために必要な官能基“X”を有しているため、第1のモノマーが重合で消費された後、第2のモノマーは成長するポリマー鎖上の第2のブロックを形成するために添加することが出来る。同一の又は異なるモノマーを加えることで、マルチブロックポリマーを調製することが出来る。

【0038】

本発明で得られる重合体は、直接的には、エラストマー、エンジニアリング樹

脂、塗料、接着剤、インク及び画像形成組成物などとして使用される他、セメント調整剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、粘性係数向上剤、紙添加剤、静電気防止剤、被覆剤、樹脂調整剤などの添加剤として使用される。また、本発明で得られる重合体は、ポリウレタン等のより大きな高分子製品の間体として、水処理化学物質、複合部品、化粧品、毛髪用品、腸内拡張剤、診断剤、持続放出組成剤などの製薬剤などとして使用することが出来る。

## 【0039】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の諸例においては、分子量の測定は、ポリスチレン標準試料で校正したゲル浸透クロマトグラフィーを使用して行った。

## 【0040】

## 実施例 1

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、触媒として臭化第一銅  $0.0413\text{g}$  ( $2.88 \times 10^{-4}$  モル)、臭化第二銅  $0.3402\text{g}$  ( $1.52 \times 10^{-3}$  モル) を仕込み (I 価/II 価 =  $16/84$ )、次いで、アニソール  $50\text{ml}$ 、ベンジルメタクリレート  $52\text{g}$  ( $2.93 \times 10^{-1}$  モル)、配位子としてペンタメチルジエチレントリアミン  $0.3054\text{g}$  ( $1.76 \times 10^{-3}$  モル)、重合開始剤としてメチル-2-ブロモイソブチレート  $0.5260\text{g}$  ( $2.91 \times 10^{-3}$  モル) の混合溶液を 15 分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、 $70^\circ\text{C}$  で重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表 3 に示す様に、重合体の数平均分子量は重合時間の経過に従い増加し、また、分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量) は 1.40 以下の狭分布であった。

## 【0041】

【表 3】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
10	2107	1.40
20	3306	1.28
30	4212	1.22
40	4614	1.23
50	4997	1.24
60	5399	1.27
75	5631	1.27
90	6033	1.32
120	7101	1.29

【0042】

## 実施例 2

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、触媒として塩化第一銅  $0.0116\text{g}$  ( $1.17 \times 10^{-4}$  モル)、塩化第二銅  $0.0966\text{g}$  ( $7.18 \times 10^{-4}$  モル) を仕込み (I 価 / II 価 =  $14/86$ )、次いで、水  $30\text{ml}$ 、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート  $0.15\text{g}$  ( $3.56 \times 10^{-2}$  モル)、配位子として 2, 2'-ビピリジル  $0.2648\text{g}$  ( $1.66 \times 10^{-3}$  モル)、重合開始剤としてメチル-2-プロモイソブチレート  $0.0668\text{g}$  ( $3.69 \times 10^{-4}$  モル) の混合溶液を 15 分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、 $20^\circ\text{C}$  で重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表 4 に示す様に、重合体の数平均分子量は重合時間の経過に従い増加し、また、分子量分布 (重量



平均分子量/数平均分子量)は1.40以下の狭分布であった。

【0043】

【表4】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
27	4526	1.25
80	7833	1.31
220	10637	1.31
285	11600	1.33

【0044】

#### 比較例1

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機および温度計付きのフラスコに、触媒として臭化第一銅0.5664g ( $3.95 \times 10^{-3}$ モル)を仕込み (I価/II価=100/0)、次いで、アニソール70ml、ベンジルメタクリレート70g (2.84モル)、配位子としてペンタメチルジエチレントリアミン0.6634g ( $3.83 \times 10^{-3}$ モル)、重合開始剤としてメチル-2-ブロモイソブチレート0.6634g ( $3.97 \times 10^{-3}$ モル)の混合溶液を15分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、30℃で重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表5に示す様に、重合開始より10分以内に数平均分子量10000以上の重合体が生成し、また、重合体の分子量分布は1.5以上であり重合の制御は不可能であった。

【0045】

【表 5】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
7	11111	1.72
23	15990	1.63
37	19525	1.55

【0046】

## 比較例 2

比較例 1 において、更に、臭化第二銅 0.0507g ( $2.17 \times 10^{-4}$  モル) を加えた (I 価/II 価 = 95/5) 以外は全く同様にして重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表 6 に示す様に、重合開始より 10 分で数平均分子量 10000 程度の重合体が生成し、また、重合体の分子量分布は 1.5 以上であり重合の制御は不可能であった。

【0047】

【表 6】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
10	9860	1.88

【0048】

## 比較例 3

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、触媒として塩化第一銅 0.0353g ( $3.57 \times 10^{-4}$  モル) を仕込み (I 価/II 価 = 100/0)、次いで、水 30ml、メトキシテトラエチレンオキシドメタクリレート 10.23g ( $3.59 \times 10^{-2}$  モル)、配位子として 2,

2'-ビピリジル 0.1789g ( $1.53 \times 10^{-3}$  モル)、重合開始剤としてメチル-2-ブロモイソブチレート 0.0615g ( $3.40 \times 10^{-4}$  モル)の混合溶液を15分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、20℃で重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表7に示す様に、重合開始より10分以内に数平均分子量10000以上の重合体が生成し、また、重合体の分子量分布は1.5以上であり重合の制御は不可能であった。

【0049】

【表7】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
10	28815	2.91

【0050】

## 比較例4

実施例1において、溶媒をアニソールに代わりヘキサンを使用した以外は全く同様の操作を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表8に示す様に、重合は実質的に停止し高分子量体を得られず、また、重合体の分子量分布は1.5以上であり重合の制御は不可能であった。

【0051】

【表8】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
15	1280	1.51
60	3155	1.45
120	3020	1.87

【0052】

【発明の効果】

以上説明した本発明によれば、メタクリレートモノマーにも適用できるリビングラジカル重合方法が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

特2000-391307

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メタクリレートモノマーにも適用できるリビングラジカル重合方法を提供する。

【解決手段】 重合溶媒として、水、エーテル類、アミド類、ニトリル類、カルボニル化合物、アルコール類の群から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒を使用し、開始剤として有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を使用し、周期表7族～11族から選ばれる少なくとも1種の遷移金属(M)が中心金属である金属錯体から成るレドックス触媒の存在下、重合モノマーに少なくともメタクリレートモノマーの1種以上を含む原子移動型ラジカル重合法であって、レドックス触媒系の低原子価金属(M)<sup>n</sup>と高原子価金属(M)<sup>n+1</sup>とを90/10～0.1/99.9のモル比で含む。

【選択図】 なし

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願 2000-391307
受付番号	50001663257
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成13年 1月 9日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【特許請求の範囲】の欄名がないため挿入します。

訂正前内容

【発明の名称】 リビングラジカル重合方

【請求項1】 重合溶媒として、水、エーテル類、アミド類、ニトリル類、カルボニル化合物、アルコール類の群から選ばれる

訂正後内容

【発明の名称】 リビングラジカル重合方

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合溶媒として、水、エーテル類、アミド類、ニトリル類、カルボニル化合物、アルコール類の群から選ばれる

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
氏 名 三菱化学株式会社